何宝南, 何江涛, 王 健,等. 顺义潮白河再生水受水区反硝化作用初探[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(8):1565-1572.
HE Bao-nan, HE Jiang-tao, WANG Jian, et al. Preliminary investigation on the denitrification of reclaimed water intake area of the Chaobai River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(8):1565-1572.

顺义潮白河再生水受水区反硝化作用初探

何宝南[1], 何江涛[1*], 王 健[2], 李 杰[1]

(1.中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083; 2.东华理工大学, 南昌 330013)

摘 要:以顺义潮白河段再生水受水区为研究对象,沿受水区再生水补给路径布设监测点,利用 N_2:Ar 法和膜进样质谱仪(MIMS)直接测定反硝化产物溶解性 N_2 浓度,计算水-气界面 N_2 通量,探究 N_2 通量变化特征和硝酸盐氮沿流向变化的受控因素,概算硝氮转化过程中主要作用的贡献。结果显示:减河段 N_2 通量为 8.92~15.20 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$,潮白河段 N_2 通量为 17.07~33.01 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$。$NO_3^-$-N 含量在不同河段的变化主要受控于反硝化作用和浮游植物的同化吸收,其中减河段反硝化作用除氮量和浮游植物同化吸收固氮量分别为 0.041 mmol·L^{-1} 和 0.017 mmol·L^{-1}, 分别占 NO_3^--N 变化量的 68.33%和 28.33%; 潮白河段为 0.254 mmol·L^{-1} 和 0.125 mmol·L^{-1},分别占 NO_3^--N 变化量的 63.50%和 31.25%。

关键词:再生水;反硝化;N_2:Ar 法;N_2 通量
中图分类号:X522 **文献标志码**:A **文章编号**:1672-2043(2016)08-1565-08 doi:10.11654/jaes.2016-0268

Preliminary investigation on the denitrification of reclaimed water intake area of the Chaobai River

HE Bao-nan[1], HE Jiang-tao[1*], WANG Jian[2], LI Jie[1]

(1.Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2.East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Monitoring points were set along reclaimed water supply path in intake area of the Chaobai River in Shunyi. N_2:Ar ratio method and membrane introduction mass spectrometry (MIMS) were used to determine dissolved nitrogen directly, and then N_2 fluxes on water-air interface were calculated. Based on these, N_2 fluxes changing characteristics and controlling factors of NO_3^--N changes along the river were investigated, and then contributions of main factors in NO_3^--N transformation were estimated. The results showed that N_2 fluxes in the Jian River and the Chaobai River were 8.92~15.20 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$ and 17.07~33.01 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$, respectively. Denitrification combined with assimilation of phytoplankton led to variation of NO_3^--N concentration at different parts of intake area. In the Jian River, nitrogen removal amounts caused by denitrification and phytoplankton were 0.041 mmol·L^{-1} and 0.017 mmol·L^{-1}, accounting for 68.33% and 28.33% of total NO_3^--N changes, respectively. In the Chaobai River, the values were 0.254 mmol·L^{-1} and 0.125 mmol·L^{-1}, accounting for 63.50% and 31.25%, respectively.

Keywords: reclaimed water; denitrification; N_2:Ar ratio method; N_2 flux

再生水是经深度处理的污水, 即污水通过物理、化学和生物组合工艺中的一系列连续处理, 去除悬浮物、可溶解物、有机物质、营养盐、金属等后被再次利用的水[1]。目前,再生水较大范围用于补充天然水体和景观用水,少部分用于工业生产和农业灌溉等。由于再生水特殊的物理化学性质以及现行的再生水处理水质标准,使得回用于景观的再生水中氮、磷含量仍然相对较高,易造成水体富营养化[1-2],对地下水氮污染构成潜在威胁。

反硝化过程是氮素由活性氮向惰性氮转化的唯

收稿日期:2016-03-03
基金项目:中央高校基本科研业务项目(2012065);2012 环保部公益项目(20120953-2)
作者简介:何宝南(1992—),男,硕士研究生,主要研究方向为地下水环境。E-mail:754744529@qq.com
* **通信作者**:何江涛 E-mail:jthe@cugb.edu.cn

一途径，是实现完整氮循环和氮平衡的关键环节，反硝化作用能够去除氮素，是减缓水体富营养化的重要途径[3]。Howarth 等[4]指出全球范围内河口区约 50%的氮素是通过反硝化去除。杨丽标等[3]指出夏季大辽河河口区约 26%总氮、43%的硝氮通过反硝化过程去除。陈小峰等[5]指出在 2009—2010 水文年中，约 3.22×10^4 t 氮素从太湖水体中去除，其中约 3.02×10^4 t 氮素是由反硝化途径去除的。目前，反硝化作用常用的测试方法主要有 N_2:Ar 法、乙炔抑制法和 ^{15}N 同位素法[6]等。在国内外，N_2:Ar 法在测定海水、河流、水渠、河口以及淹水环境的反硝化作用方面已得到了广泛的应用[7-12]。徐继荣等[13]、钟继承等[14]利用乙炔抑制法分别探究了珠江口入海河段的反硝化作用及湖泊底泥疏浚对沉积物反硝化作用的影响。Sebilo 等[15]、Kellman 等[16]、Wexler 等[17]利用 ^{15}N 同位素法分别探究了塞纳河、加拿大魁北克省某河流以及 Wensum 河的反硝化作用。通过对比显示，N_2:Ar 法具有直接测定水体 N_2 和 Ar 比值的优点，测定精度<0.03%，每个样品测定时间<2 min，相比于其他测试方法具有明显的优越性，该方法被认为是目前最具潜力的反硝化测定方法[10,18]。

潮白河再生水受水区长期水质监测结果显示总氮和硝氮含量沿流向呈显著降低趋势[19]，初步分析认为水体反硝化作用可能是导致总氮和硝氮显著降低的主要原因，这种降低趋势如果是必然的、规律性的，那么将有可能缓解水体富营养化程度，减轻对地下水造成的氮污染。为探明硝酸盐氮沿流程降低的趋势是否主要由反硝化作用导致，本研究尝试通过 N_2:Ar 膜进样质谱法测定受水区水-气界面溶解性 N_2 浓度，计算 N_2 通量，探究受水区水体反硝化作用在不同河段的变化特征及其影响因素，阐明再生水水体硝氮转化主要途径及贡献。

1 材料与方法

1.1 研究区概况及采样点布置

研究区为顺义区城北减河全程和潮白河一段，是“引温济潮”工程的主要受水区。北京市政府在 2007 年将温榆河污水再生处理后，经顺义城北减河输送至潮白河形成 300 万 m^2 的再生水水面景观，以达到补充潮白河生态环境用水及涵养地下水源的目的[20]。在此之前，城北减河、潮白河则为完全干涸的两条河道，目前，除大气降水外，其水源均主要来自再生水的补给。受水区城北减河段长度为 2.35 km，平均深度 1.11 m，属人工型河道，两侧砌边坡，自然河底，平均流速为 0.015 m·s^{-1}[21]，在向阳闸下游与潮白河交汇。潮白河段的长度约为 1.6 km，平均深度 2.45 m，平均流速为 1.49×10^{-3} m·s^{-1}，在河南村橡胶坝处拦水形成人工湖，宽度为 200~400 m，蓄水量约为 6×10^6 m^3。

根据受水区地理条件及环境特征，共布置 5 个采样点，见图 1。自出水口而下分别为卧龙公园北桥和铁路桥中间(#1)、减河桥(通顺路)下游约 30 m(#2)、减河桥(右堤路)下游约 30 m(#3)、潮白河与减河交汇处(#4)、滨河小区对面(#5)。

图 1 研究区及采样点布置示意图

Figure 1 Map of the study area and sampling sites

1.2 采样方法

1.2.1 实验器材与药品

2500 mL 卡盖式采水器 1 个(Qccc-5 型，国家海洋技术中心)；带橡胶垫片的细长型螺口瓶 110 个(7 mL，Labco Limited，UK)；虹吸管 2 根；石蜡 1 盒；0.5%饱和氯化汞溶液 1 瓶；2.25 mol·L^{-1} 硫酸锰溶液、碱性碘化钾-叠氮化钠溶液各 1 瓶；便携式气象仪 Kestrel-3500，USA(测定气温、风速和气压)；美国 Eureka 公司生产的 Manta 多参数水质监测仪(测定水温等水质物理指标)；恒温箱(现场保存水样)。黑白瓶挂瓶所需器材为：250 mL 可旋紧密封的优质溶解氧瓶 50 个，其中锡箔纸包裹的溶解氧瓶作为黑瓶；固定溶解氧瓶的支架 1 套、细绳 1 卷；锡箔纸 2 盒；透明度盘

1 个;250 mL 锥形瓶 15 个;1 mL 和 2 mL 移液管各一根;标签纸、透明胶、签字笔若干。

1.2.2 样品采集及处理方法

首先将采水器放至所需深度,待装满水后缓慢提出,然后用硅胶管将水样引流至样品瓶内,当水样装满整个样品瓶后继续引流,让其溢出样品瓶 1/2 体积以上,每次取 4 个平行样,其中 3 个滴加 0.2 mL 0.5%氯化汞溶液灭活用于溶解性 N_2 浓度的测定[12],另一个保存原样用于 NO_3^--N、NO_2^--N、NH_4^+-N、TP 等指标的测定。同时利用水质监测仪和气象仪现场测定水温、pH 值、TDS、Eh、电导率、气温、风速、气压等参数,用于水-气界面 N_2 通量计算和分析。本次采样具体时间为 2014 年 6 月 23—24 日、7 月 18—19 日、8 月 16—17 日、9 月 4—5 日、9 月 18—19 日,共 5 次,每次 24 h,为排除天气情况对采样的影响,采样期间均选取晴天。

利用透明度盘测定水体透明度,然后分别在表层及 0.5、1、2、3、4 倍透明度水层取样;将各水层的水样分别装入 9 个 250 mL 可旋紧密封溶解氧瓶中(3 组平行样,初始瓶、白瓶、黑瓶各 3 瓶),水样灌满溶解氧瓶后,仍需溢出 2~3 倍容积的水,以保证溶解氧瓶与采水器中的溶解氧浓度完全一致。灌瓶完毕,立即对每层水样的 3 个初始瓶进行溶解氧现场固定,用移液管在取好样品的溶解氧瓶液面下加入 1 mL 硫酸锰溶液和 2 mL 碱性碘化钾-叠氮化钠溶液,盖好瓶盖,颠倒混合数次,静置至棕色沉淀物下降到瓶底,即完成溶解氧现场固定[23],为初始溶解氧;将黑瓶和白瓶按照采样水层悬挂于支架上,放回水中,在自然光照下培养 24 h。待光照培养完成后,取下白瓶和黑瓶进行溶解氧现场固定,随后把完成固定的所有溶解氧瓶放入避光箱中保存,运回实验室进行溶解氧含量的测定[23]。N_2O 的采集参照李建鸿等[22]对水气界面温室气体采集的方法。

1.3 测定方法

基于已建立的 N_2:Ar 方法,利用膜进样质谱仪(Membrane Inlet Mass Spectrometer,MIMS)测定水样 N_2:Ar(物质的量比,测试单位为中国科学院南京土壤研究所),计算溶解性 N_2 净增量,通过 N_2 净增量来量化反硝化速率[10]。N_2O 含量的测定采用静态箱-气象色谱法[24]。所用仪器的装置为配有微电子捕获检测器 μEDC 的 GC-7980A 气象色谱仪(美国 Aglient 公司),以纯度为 99.999%的 N_2 作为载气(25 mL·min^{-1}),采用 80~100 目 Porpak.Q 填充柱,在 70 ℃柱箱温度和 330 ℃检测器温度下利用 GC-7980A 气象色谱仪进行 N_2O 浓度分析(测试单位为中国农业科学院)。

初级生产力的确定通过黑白瓶测氧法实现[23,25],将含有浮游植物的黑白瓶悬挂于水中进行 24 h 曝光培养,黑瓶中的浮游植物由于得不到光照,溶解氧会减少,白瓶中的浮游植物在光照条件下,光合作用和呼吸作用同时进行,溶解氧会增加,假定光照和黑暗条件下呼吸强度相同,就可根据挂瓶曝光期间的溶解氧变化计算出光合作用和呼吸作用的强度,根据瓶中溶解氧量即可求得浮游植物净初级生产量。初级生产量与浮游植物同化固氮之间又存在相应的转化比例,从而可以确定浮游植物同化固氮含量。

1.4 数据分析

1.4.1 溶解性 N_2 净增量

为表征反硝化作用,用实测溶解性气体浓度与理论平衡浓度差值计算溶解性 N_2 净增量 $\Delta[N_2]$,计算公式如下:

$$\Delta[N_2]=[N_2]/[Ar]\times[Ar]^*-[N_2]^* \quad (1)$$

式中:$\Delta[N_2]$为溶解性 N_2 净增量,μmol·L^{-1};$[N_2]$为水样实际溶解 N_2 浓度,μmol·L^{-1};$[Ar]$为水样实际溶解 Ar 浓度,μmol·L^{-1};$[N_2]^*$ 为水样理论溶解 N_2 浓度,μmol·L^{-1};$[Ar]^*$ 为水样理论溶解 Ar 浓度,μmol·L^{-1}。具体步骤详见陈能汪等[11]建立的基于 N_2/Ar 原理直接测定水体反硝化产物溶解性 N_2 的方法。

1.4.2 水-气界面 N_2 通量计算

根据受水区溶解性 N_2 净增量,结合现场测定的温度、风速等参数,依据水-气界面分子扩散模型和亨利定律,计算水-气界面 N_2 通量,Li 等[26]指出正 N_2 通量可以估量净反硝化速率,负 N_2 通量可以估量净固氮速率,N_2 通量具体计算公式如下[11,31]:

$$F=k\times\Delta[N_2] \quad (2)$$

式中:F 为水-气界面 N_2 交换通量,mmol N_2·m^{-2}·d^{-1};$\Delta[N_2]$为 N_2 净增量,μmol·L^{-1};k 为气体交换速度,cm·h^{-1},是风速和气体 S_c 数(Schmidt Number)的函数。本文采用 Wanninkhof[27]提出的适用于短期风速或瞬时风速估算 k 值的计算公式:

$$k=0.31u_{10}^2(S_c\div600)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式中:u_{10} 为水面上方 10 m 高度的风速,m·s^{-1};S_c 为水的动力粘度与待测气体分子扩散速率之比,式中600适用于淡水。Wanninkhof[27]指出淡水中 N_2 的 S_c 和水温(t,℃)的关系为:

$$S_c=1\ 970.7-131.45t+4.139\ 0t^2-0.052\ 106t^3 \quad (4)$$

1.4.3 N_2O 通量计算

N_2O 通量利用温室气体扩散方式进行计算，计算公式如下[28]：

$$F=\rho\frac{V}{A}\times\frac{P}{P_0}\times\frac{T_0}{T}\times\frac{dc}{dt} \quad (5)$$

式中：F 为交换通量，$mg\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$；$V$ 为采样箱内空气体积，m^3；ρ 为标准状态下气体的密度，$kg\cdot m^{-3}$；A 为采样箱覆盖面积，m^2；P 为采样箱内气压，MPa；T 为采样箱内绝对气温，K；P_0 和 T_0 为标准状态下的空气气压和气温，MPa、K；dc/dt 为气体浓度和时间线性回归斜率，h^{-1}。

2 结果与讨论

2.1 水体基本指标

再生水受水区长期水质监测数据显示，TN、NO_3^--N、TP 含量自出水口沿流向呈递减趋势见图 2(A)，NO_3^--N 作为无机氮的主要存在形式主导 TN 的变化。NO_2^--N、NH_4^+-N 含量极少且无明显变化，见图 2(B)。叶绿素 a 含量、pH 沿流向逐渐增加，在交汇处 #3 过后，叶绿素 a 含量增加显著，见图 2(C)。

2.2 N_2、N_2O 通量的变化特征

测试和计算结果表明，沿流向方向，减河段 N_2 通量为 8.92~15.20 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$，均值为 12.59 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$；潮白河段 N_2 通量为 17.07~33.01 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$，均值为 25.04 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$。受水区 N_2O 通量为 0.002~0.03 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$，均值为 0.021 mmol $N_2\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$，$N_2O$ 通量约占总通量的 0.2%。水-气界面 N_2、N_2O 通量沿流向变化情况见图 3（A），在采样期间，受水区 N_2、N_2O 通量均大于 0，且潮白河段 N_2 通量变异较大，这一现象说明采样期间受水区水体不断向大气释放 N_2 与 N_2O，所释放的 N_2O 通量波动性较大。与 N_2 通量相对应，减河段水体中 NO_3^--N 含量为 12.02~12.86 $mg\cdot L^{-1}$，潮白河段水体中 NO_3^--N 含量为 4.64~10.23 $mg\cdot L^{-1}$，占无机氮含量的 90%以上，NO_3^--N 含量沿流向逐渐递减，潮白河段递减效果比减河更加明显，见图 3(B)；NO_2^--N、NH_4^+-N 含量为 0.085~0.201、0.248~0.446 $mg\cdot L^{-1}$，分别占无机氮含量的 1.32%和 3.30%，含量较少且无明显变化，故其对水体产生的影响忽略不计。通过 Origin8.5 软件对 N_2 通量和 NO_3^--N 含量进行相关性分析（图 4），初步认为采样期间受水区水体主要发生了反硝化作用，N_2 主要由水体中 NO_3^--N 反硝化作用产生，N_2O 通量极少。Melillo 等[29]指出在酸性水体条件下 N_2O 是反硝化的主要产物，本受水区水体呈弱碱性，限制了 N_2O 的产生，对 N_2 通量则无影响，故 N_2O 通量极少，忽略不计；此外，骆坚平等[30]指出以朝阳公园为首的 6 个北京市典型景观水体中好氧反硝化菌约占总菌株的 90%，李平等[31]研究表明好氧反硝化菌存在时，高氧条件下反硝化作用仍然可以发生，有效解释了 N_2 通量较高的现象。

受水区昼夜 N_2 通量大都位于零刻度线之上，仅 9 月份昼夜交替时间所对应的 N_2 通量位于零刻度线以下（图 5），这一现象说明采样期间内受水区水体总体表现为向大气释放 N_2，仅个别时间表现为吸收 N_2。受水区 N_2 通量昼夜变化特征与温度联系密切，主要表现为温度较高的白天 N_2 通量高于温度较低的晚上。

2.3 水体释放氮气的来源

为进一步探究 NO_3^--N 含量沿流向降低的控制影响因素及水体释放氮气的来源，对受水区 N_2 通量和温度（T）、NO_3^--N、pH、TP、CO_3^{2-}、叶绿素 a、DO、TOC 等指标采用 SPSS 19.0 软件进行多元逐步线性回归分析（图 6），回归方程为：

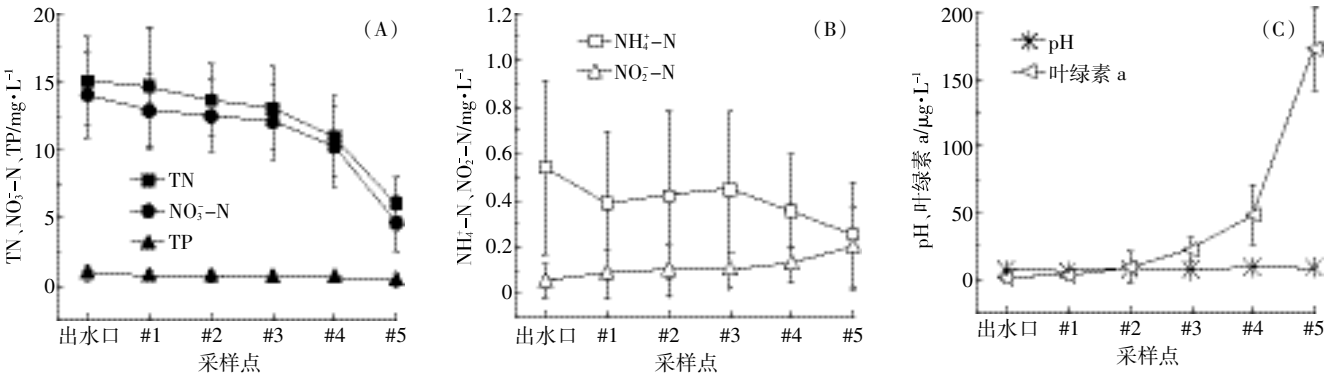

图 2 部分指标沿流向监测断面变化情况

Figure 2 Changing characteristic of part indexes along the flow monitoring section

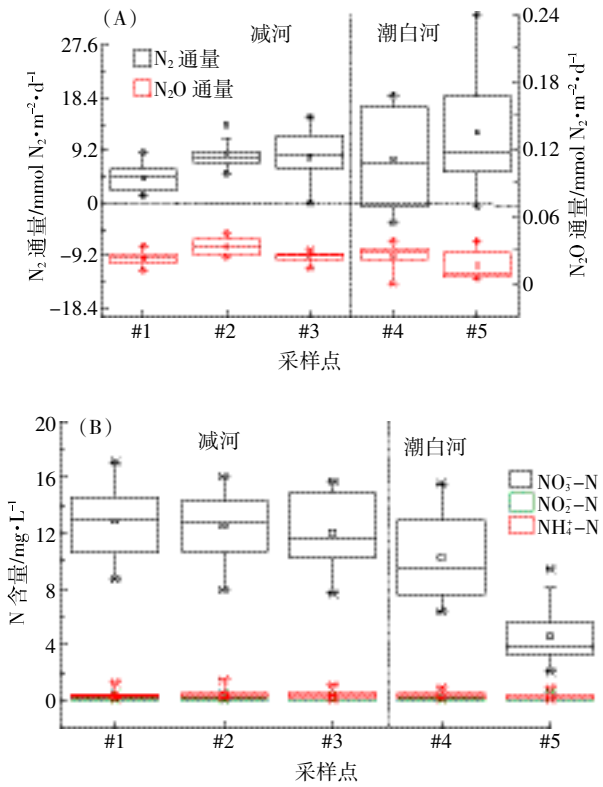

图 3 N_2、N_2O 通量沿流向变化特征和三氮含量沿流向变化特征

Figure 3 Characteristic of N_2, N_2O fluxes along the river and characteristic of NO_3^-–N content along the river

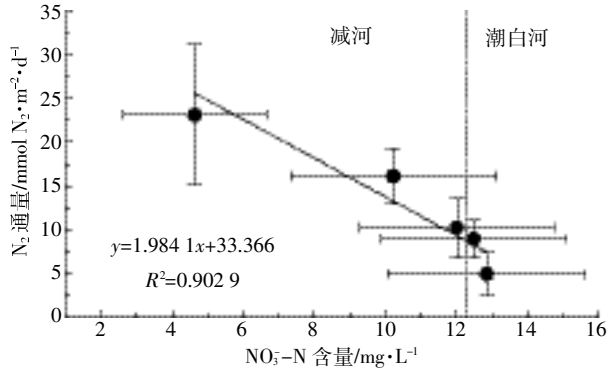

图 4 NO_3^-–N 含量和 N_2 通量相关性分析

Figure 4 Correlation analysis of NO_3^-–N content and N_2 flux

$$F_{[N_2]}=0.739\times[T]-0.686\times[NO_3^-\text{–}N]-0.007\times[\text{叶绿素 a}]+0.513\times[TOC]-4.414 \quad (R^2=0.78, P<0.001)$$

受水区多元回归结果显示,N_2 通量与 NO_3^-–N、温度、叶绿素 a、TOC 呈显著相关关系,对于本受水区相对封闭的水体而言,水体从减河流动至潮白河过程中在不断向大气释放 N_2。Wu 等[32]指出在淡水、河口系统中水体产生的 N_2 主要来源于厌氧氨氧化和反硝化作用,本受水区水体中氨氮含量极少,厌氧氨氧化较弱,NO_3^-–N 含量较多且沿流向逐渐减少,故认为水体释放的 N_2 主要来自 NO_3^-–N 的反硝化作用。同时,叶绿素 a、TOC 含量随水体从减河流动至潮白河过程中也逐渐增加,叶绿素 a 和 TOC 能够反映出有机质的含量,有机质是微生物活动的主要营养来源,有机质含量越多,其所能供给微生物的能量越充足,越有利于微生物的生长和繁殖,故认为从减河流至潮白河的水体中有机质含量逐渐增加,微生物活性逐渐增强,反硝化条件逐渐成熟。综上,根据水流过程中 NO_3^-–N 氮源,有机质、微生物环境等变化情况,认为水体从减河流动至潮白河过程中发生了反硝化作用,水体中的 NO_3^-–N 作为反硝化作用的电子受体被大量消耗,产生 N_2。

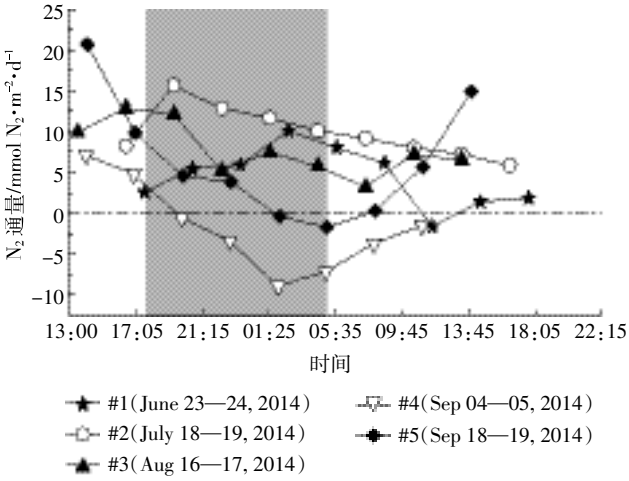

图 5 水–气界面 N_2 通量昼夜变化特征

Figure 5 Diurnal variation characteristic of N_2 flux in water–air interface

温度与受水区 N_2 通量呈显著正相关($P<0.05$),表明温度对 N_2 通量的昼夜变化确实有一定影响。陈

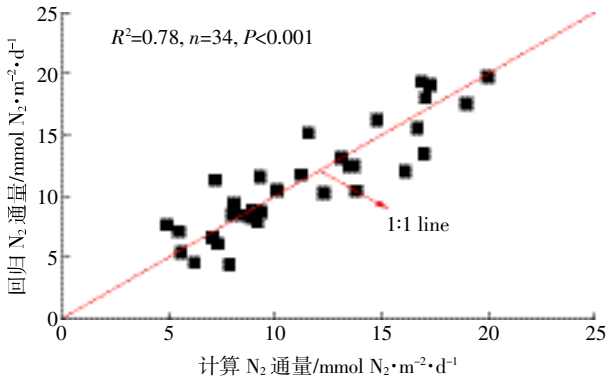

图 6 受水区水体计算、回归 N_2 通量

Figure 6 Calculation and regression of N_2 flux in intake area

能汪等[11]指出水温是影响反硝化作用众多因子中至关重要的一个,因为不同温度条件下水体具有不同的矿化程度、硝化速率及 O_2 的浓度,进而影响反硝化作用。Bouletreau 等[33]和 Wertz 等[34]指出高温可以激活水中反硝化细菌,从而促进反硝化作用。综上,温度对 N_2 通量的影响是多种因素共同作用的结果,该结果与 Dalsgaard 等[35]、Nowicki[36]、Chen 等[37]研究结果一致。从多元回归分析结果看,受水区 N_2 通量与藻类含量有明显的相关关系,认为除反硝化作用外,河道内水生植物可能也会同化吸收水中的溶解性无机氮[38],从而导致部分 NO_3^-–N 通过同化作用去除。

2.4 河道内 NO_3^-–N 转化途径及贡献

Chen 等[37]将水–气界面 N_2 通量作为九龙江水体反硝化速率,Li 等[26]将 N_2 通量作为相应河流、池塘、水库的反硝化速率。参考该方式,以 N_2 通量表征受水区水体反硝化速率,则减河、潮白河段反硝化速率分别为 25.17、50.08 mmol N·m^{-2}·d^{-1},潮白河段反硝化速率约为减河段的 2 倍。据受水区反硝化影响因素显示,潮白河段水体中叶绿素 a、TOC 含量明显高于减河,叶绿素 a 是反映浮游植物数量的重要指标,其含量越大,能够为微生物生长和繁殖提供的有机质越多,越有利于微生物的生长,故认为潮白河段水体中微生物活性更强;此外,水体从减河流至潮白河过程中流速逐渐降低,至潮白河已接近于 0,极易发生富营养化。综合以上微生物活性及流速状态,认为潮白河水体为反硝化创造了更加有利的条件,从而反硝化速率更高。李晨辰等[21]也对本受水区浮游植物及水质进行分析,结果显示潮白河浮游植物数量及富营养化程度明显高于减河,与本研究一致,有效解释了潮白河反硝化速率较高的现象。

水体中氮转化过程较为复杂。水体与大气、水体内部、水体与浮游植物之间都存在氮的相互转化。NO_3^-–N 是受水区最主要的无机氮存在形式(占无机氮比例 90%以上),因此主要对 NO_3^-–N 的转化进行分析。减河、潮白河段 NO_3^-–N 沿流向的变化量分别为 0.06 mmol·L^{-1} 和 0.4 mmol·L^{-1}。根据减河、潮白河段水体反硝化速率,结合河段长度、水流流速以及水深,得到减河、潮白河段反硝化作用除氮量为 0.041、0.254 mmol·L^{-1},分别占 NO_3^-–N 变化量的 68.53%、63.38%。根据反硝化作用对 NO_3^-–N 的去除贡献判断,水体反硝化除氮量并不能完全解释 NO_3^-–N 的变化量,因此认为除反硝化作用外,必然还存在其他去除硝态氮的方式。依据 N_2 通量和叶绿素 a 呈显著相关的回归分析结果,推断浮游植物同化吸收可能会消耗水中NO_3^-–N。对此采用黑白瓶法进行验证,按公式 6、公式 7 进行计算,结果显示:减河、潮白河水柱浮游植物日净生产力分别为 82.06 mmol O_2·m^{-2}·d^{-1} 和 197.03 mmol O_2·m^{-2}·d^{-1}。

$$NP=(LB-IB)/\Delta t \tag{6}$$

式中:NP 为水层浮游植物净初级生产力,mmol O_2·m^{-3}·d^{-1};LB 为挂瓶后白瓶溶解氧量,mmol·L^{-1};IB 为初始溶解氧量,mmol·L^{-1};Δt 为挂瓶时间,d。采用算术平均值累计法计算水柱日净初级生产力值(GNP)。计算公式为[39]:

$$GNP=\sum_{i=1}^{n-1}\frac{NP_i+NP_{i+1}}{2}(D_{i+1}+D_i) \tag{7}$$

式中:GNP 为水柱日净初级生产力,mmol O_2·m^{-2}·d^{-1};NP_i 为第 i 水层的浮游植物净初级生产力,mmol O_2·m^{-3}·d^{-1};D_i 为第 i 水层的深度,m;n 为取样层数($1\leqslant i\leqslant n-1$)。

Ploug 等[40]指出,浮游植物净碳、氮的固定比率为(8.0±0.8),按碳、氮比 8.0 计算,则减河、潮白河段浮游植物同化吸收的固氮速率分别为 10.26 mmol N·m^{-2}·d^{-1} 和 24.63 mmol N·m^{-2}·d^{-1},根据浮游植物固氮速率,结合河段长度、水流流速以及水深,得到减河、潮白河段浮游植物同化吸收的固氮量为 0.017、0.125 mmol·L^{-1},分别占 NO_3^-–N 变化量的 27.94%、31.17%。有效验证了浮游植物同化吸收对水体中 NO_3^-–N 的去除(表 1)。综合分析可知,受水区水体 NO_3^-–N 降低途径主要为水体反硝化作用和浮游植物的同化吸收,除此之外,还可能存在异化还原、沉降等多种作用对 NO_3^-–N 产生少量的消耗。

3 结论

(1)采样期间内受水区水体发生了反硝化作用,消耗了水中 NO_3^-–N,产生 N_2 并释放到大气中。由于不同河段反硝化作用强度存在差异,从而导致 NO_3^-–N

表 1 水体中 NO_3^-–N 转化途径及相应的贡献

Table 1 NO_3^-–N transformation approach and the corresponding contribution in the water

项目	减河(#1~#3)		潮白河(#4~#5)	
	含量/mmol·L^{-1}	百分比/%	含量/mmol·L^{-1}	百分比/%
NO_3^-–N 变化量	0.06		0.40	
NO_3^-–N 转化途径				
反硝化作用	0.041	68.33	0.254	63.50
浮游植物同化吸收	0.017	28.33	0.125	31.25

含量沿流向的显著变化。

(2)除反硝化作用外,浮游植物同化吸收对 NO_3^--N 的去除也具有重要的作用。减河段反硝化作用除氮量和浮游植物同化吸收固氮量分别占 NO_3^--N 变化量的 68.33%、28.33%,潮白河段为 63.50%、31.25%。

致谢:感谢北京市水利科学研究院在研究工作中提供的技术指导与帮助,感谢潮白河管理处对本研究工作给予的支持。

参考文献:

[1] 任丽艳, 甘庆午. 再生水回用于景观水体的富营养化问题分析[C]// 中国环境科学学会, 2012 中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷). 北京:中国农业大学出版社, 2012:1244-1246.
REN Li-yan, GAN Qing-wu. Eutrophication problems of recycled water for landscape water and ecological[C] // Chinese Society for Environmental Sciences, 2012 the academic conference proceedings of Chinese society for environmental sciences(second volume). Beijing:China Agricultural University Press, 2012:1244-1246.

[2] 赵乐军, 刘　琳, 唐福生, 等. 关于现行再生水水质标准和规范执行情况的讨论[J]. 给水排水, 2007, 33(12):120-125.
ZHAO Le-jun, LIU Lin, TANG Fu-sheng, et al. Discussion on implementation of reclaimed water quality standards and design codes [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2007, 33(12):120-125.

[3] 杨丽标, 雷　坤, 孟　伟. 夏季大辽河河口区水体反硝化及其影响因素[J]. 环境科学, 2015, 36(3):905-913.
YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei. Denitrification in water of Daliao River estuary in summer and the effect of environmental factors [J]. *Environment Science*, 2015, 36(3):905-913.

[4] Howarth R W, Billen G, Swaney D, et al. Regional nitrogen budgets and riverine N and P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences[J]. *Biogeochemistry*, 1996, 35(1):75-139.

[5] 陈小锋, 揣小明, 曾　巾, 等. 太湖氮素出入湖通量与自净能力研究[J]. 环境科学, 2012, 33(7):2309-2314.
CHEN Xiao-feng, CHUAI Xiao-ming, ZENG Jin, et al. Nitrogenous fluxes and its self-purification capacity in lake Taihu[J]. *Environment Science*, 2012, 33(7):2309-2314.

[6] Groffman P M, Altabet M A, Böhlke J, et al. Methods for measuring denitrification: Diverse approaches to a difficult problem[J]. *Ecological Applications*, 2006, 16(6):2091-2122.

[7] Tortell P D. Dissolved gas measurements in oceanic waters made by membrane inlet mass spectrometry[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2005, 3:24-37.

[8] Laursen A E, Seitzinger S P. Diurnal patterns of denitrification, oxygen consumption and nitrous oxide production in rivers measured at the whole reach scale[J]. *Freshwater Biology*, 2004, 49(11):1448-1458.

[9] Baulch H, Venkiteswaran J, Dillon P, et al. Revisiting the application of open-channel estimates of denitrification[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2010, 8:202-215.

[10] 陈能汪, 吴杰忠, 段恒轶, 等. N_2:Ar 法直接测定水体反硝化产物溶解 N_2[J]. 环境科学学报, 2010, 30(12):2479-2483.
CHEN Neng-wang, WU Jie-zhong, DUAN Heng-yi, et al. N_2:Ar method for direct measurement of denitrification product(dissolved N_2) using membrane inlet mass spectrometry(MIMS)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(12):2479-2483.

[11] 陈能汪, 吴杰忠, 洪华生. 九龙江河口区夏季反硝化作用初探[J]. 环境科学, 2011, 32(11):3229-3234.
CHEN Neng-wang, WU Jie-zhong, HONG Hua-sheng. Preliminary results concerning summer-time denitrification in the Jiulong River estuary[J]. *Environment Science*, 2011, 32(11):3229-3234.

[12] 李晓波, 夏永秋, 郎　漫, 等. N_2:Ar 法直接测定淹水环境反硝化产物 N_2 的产生速率[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(6):1284-1288.
LI Xiao-bo, XIA Yong-qiu, LANG Man, et al. N_2:Ar technique for direct determination of denitrification rate of aquatic ecosystems using membrane inlet mass spectrometry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(6):1284-1288.

[13] 徐继荣, 王友绍, 殷建平, 等. 珠江口入海河段 DIN 形态转化与硝化和反硝化作用[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5):686-692.
XU Ji-rong, WANG You-shao, YIN Jian-ping, et al. Transformation of dissolved inorganic nitrogen species and nitrigication and denitrification processes in the near sea section of Zhujiang River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(5):686-692.

[14] 钟继承, 刘国锋, 范成新. 湖泊底泥疏浚环境效应: Ⅲ. 对沉积物反硝化作用的影响[J]. 湖泊科学, 2009, 21(4):465-473.
ZHONG Ji-cheng, LIU Guo-feng, FAN Cheng-xin. Environmental effect of sediment dredging in lake: Ⅲ. influence of dredging on denitrification in sediments[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2009, 21(4):465-473.

[15] Sebilo M, Billen G, Grably M, et al. Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system[J]. *Biogeochemistry*, 2003, 63(1):35-51.

[16] Kellman L, Hillaire-Marcel C. Nitrate cycling in streams: Using natural abundances of NO_3^--$\delta^{15}N$ to measure *in-situ* denitrification[J]. *Biogeochemistry*, 1998, 43(3):273-292.

[17] Wexler S K, Hiscock K M, Dennis P F. Catchment-scale quantification of hyporheic denitrification using an isotopic and solute flux approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9):3967-3973.

[18] Laursen A E, Seitzinger S P. Measurement of denitrification in rivers: An integrated, whole reach approach[J]. *Hydrobiologia*, 2002, 485(1-3):67-81.

[19] 王　健, 何江涛, 刘玉梅, 等. 潮白河再生水受水区水质变化特征多元统计分析[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(6):171-176.
WANG Jian, HE Jiang-tao, LIU Yu-mei, et al. Multibariate statistical analysis for the charateristics of reclaimed water quality in reception basin of Chaobai River[J]. *Environment Science & Technology*, 2014, 37(6):171-176.

[20] 王佳军, 赵立新, 吴晓辉, 等. 潮白河水质监测与水质改善措施的初步研究[J]. 北京水务, 2009, 13(2):13-14.
WANG Jia-jun, ZHAO Li-xin, WU Xiao-hui, et al. The preliminary research of water quality monitering and improvement measures in

Chaobai River[J]. *Beijing Water*, 2009, 13(2):13-14.

[21] 李晨辰, 杜桂森, 赵立新, 等. 北京减河-潮白河水系的浮游植物与水质分析[J]. 中国环境监测, 2011, 27(3):74-78.
LI Chen-chen, DU Gui-sen, ZHAO Li-xin, et al. Analysis on the phytoplankton and water quality in the aquatic system of Jian River - Chaobai River of Beijing[J]. *Environment Monitoring in China*, 2011, 27(3):74-78.

[22] 李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 等. 不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究[J]. 环境科学, 2015, 36(11):4032-4042.
LI Jian-hong, PU Jun-bing, SUN Ping-an, et al. Summer greenhouse gases exchange flux across water-air interface in three water reservoirs located in different geologic setting in Guangxi, China[J]. *Environment Science*, 2015, 36(11):4032-4042.

[23] 中华人民共和国国家环境保护局. GB/T 7489—1987 水质溶解氧的测定碘量法[S]. 北京:中国标准出版社, 1987.
National Environmental Protection Agency of PRC. GB/T 7489—1987, Water quality determination of dissolved oxygen:Iodometric method[S]. Beijing:China Standard Press, 1987.

[24] 王跃思, 郑循华, 王明星, 等. 静态箱法气相色谱法自动检测农田 N_2O 排放[J]. 分析测试技术与仪器, 1997, 3(1):10-15.
WANG Yue-si, ZHENG Xun-hua, WANG Ming-xing, et al. Automatic system composed of static chamber and gas chromatograph for *in-situ* measurement of N_2O emission from cropland[J]. *Analysis and Testing Technology and Intruments*, 1997, 3(1):10-15.

[25] 中华人民共和国水利部. SL 354—2006 水质初级生产力测定. "黑白瓶"测定法[S]. 北京:中国标准出版社, 2007.
Ministry of Water Resources of PRC. SL 354—2006 water quality determination of primary productivity:"black and white bottle" disolved oxygen method[S]. Beijing:China Standard Press, 2007.

[26] Li X B, Xia Y Q, Li Y F, et al. Sediment denitrification in waterways in a rice-paddy-dominated watershed in Eastern China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(4):783-792.

[27] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 1992, 97(C5):7373-7382.

[28] International Hydropower Association. GHG measurement guidelines for freshwater reservoirs[R]. London:International Hydropower Association, 2010:70-71.

[29] Melillo J M, Aber J D, Steudler P A, et al. Denitrification potentials in a successional sequence of Northern Hardwood forest stands[J]. *Ecological Bulletins*, 1983, 35:217-228.

[30] 骆坚平, 刘玉娟, 潘 涛, 等. 北京典型景观水体好氧反硝化菌组成特征[J]. 微生物学杂志, 2015, 35(6):21-26.
LUO Jian-ping, LIU Yu-juan, PAN Tao, et al. Composition characteristics of aerobic denitrification bacteria in typical landscape waters in Beijing[J]. *Journal of Microbiology*, 2015, 35(6):21-26.

[31] 李 平, 张 山, 刘德立. 细菌好氧反硝化研究进展[J]. 微生物学杂志, 2005, 25(1):60-64.
LI Ping, ZHANG Shan, LIU De-li. Study progress of bacterial aerobic denitrification[J]. *Journal of Microbiology*, 2005, 25(1):60-64.

[32] Wu J Z, Chen N W, Hong H S, et al. Direct measurement of dissolved N_2 and denitrification along subtropical river-estuary gradient, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 66(1/2):125-134.

[33] Bouletreau S, Salvo E, Lyautey E. Temperature dependence of denitrification in phototrophic river biofilms[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 416:323-328.

[34] Wertz S, Goyer C, Zebarth B J. Effects of temperatures near the freezing point on N_2O emissions, denitrification and on the abundance and structure of nitrifying and denitrifying soil communities[J]. *Fems Microbiology Ecology*, 2013, 83(1):242-254.

[35] Dalsgaard T, Thamdrup B. Factors controlling anaerobic ammonium oxidation with nitrite in marine sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68(8):3802-3808.

[36] Nowicki B L. The effect of temperature, oxygen, salinity, and nutrient enrichment on estuarine denitrification rates measured with a modified nitrogen gas flux technique[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1994, 38(2):137-156.

[37] Chen N W, Wu J Z, Chen Z H, et al. Spatial-temporal variation of dissolved N_2 and denitrification in an agricultural river network, southeast China[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2014, 189:1-10.

[38] 冯露露, 李正魁, 周 涛. 太湖浮游植物和各形态无机氮的时空分布特征[J]. 湖泊科学, 2012, 24(5):739-745.
FENG Lu-lu, LI Zheng-kui, ZHOU Tao. Temporal and spatial distributions of phytoplankton and various forms of inorganic nitrogen in Lake Taihu[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2012, 24(5):739-745.

[39] 汪益嫔, 张维砚, 徐春燕, 等. 淀山湖浮游植物初级生产力及其影响因子[J]. 环境科学, 2011, 32(5):1249-1256.
WANG Yi-pin, ZHANG Wei-yan, XU Chun-yan, et al. Phytoplankton productivity and its influencing factors in Dianshan Lake[J]. *Environment Science*, 2011, 32(5):1249-1256.

[40] Ploug H, Adam B, Musat N, et al. Carbon, nitrogen and O_2 fluxes associated with the cyanobacterium nodularia spumigena in the Baltic Sea[J]. *The ISME Journal*, 2011, 5(9):1549-1558.